УДК 621.315.612.000.038

# ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКЕ 3СЧ18

Р.У. Усманов

Томский политехнический университет
E-mail: usmanov@tpu.ru

*Предлагается метод исследования химической и структурной однородности ферримагнетиков, основанной на анализе магнитного фазового перехода в области температур Кюри. На примере модельных систем 3СЧ18 – $Al_2O_3$ показано, что форма и температурное положение максимума кривой производной удельной намагниченности $\partial\sigma/\partial T$ обладают высокой чувствительностью (не хуже 0,6 мол. %) к инородным фазовым включениям.*

## Введение

Ферриты являются ключевым элементом большинства современных электронных и радиотехнических устройств. Наиболее распространенной технологией изготовления ферритовых изделий является керамический метод, основанный на твердофазовом взаимодействии компактированных порошков при их нагреве до высоких температур. Метод привлекает своей простотой и доступностью, однако для таких практически важных составов, как литиевые феррошпинели его возможности в классическом исполнении серьезно ограничены низкой термической стабильностью некоторых компонентов и не полной ферритизацией исходных порошков. По этой причине в керамических изделиях велика вероятность появления побочных фазовых включений, что приводит к возрастанию выхода бракованной продукции. В связи с этим контроль за содержанием фазовых включений относится к числу актуальных проблем керамического материаловедения ферритов.

Многие виды фазовых включений могут иметь концентрации, недоступные для наблюдения прямыми методами анализа. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили методы, основанные на измерении свойств, заметно реагирующих на изменение состава материала. В классе ферритовых материалов таким свойством обладает, в частности, намагниченность насыщения, которая активно используется для оценки химической неоднородности магнетиков [1]. До последнего времени такого рода оценка производилась по параметрам уравнений, аппроксимирующих температурную зависимость удельной намагниченности в интервале температур, включающем точку Кюри. Однако такой подход не позволяет судить о природе процессов, влияющих на контролируемые параметры, и тем самым затрудняет принятие мер для повышения гомогенности материала.

С нашей точки зрения, информативность магнитных методов можно существенно повысить, исследуя не саму температурную зависимость удельной намагниченности, а ее производную. Получаемые в результате такой операции кривые с высокой чувствительностью отражают особенности магнитного фазового перехода, а максимумы кривых характеризуют спектр температур Кюри исследуемого феррита. По набору температур Кюри можно судить о количественном составе магнитных фаз феррита. А поскольку теоретические представления о влиянии структурных дефектов магнетиков на температуру Кюри хорошо развиты [2], то предлагаемый нами подход позволит более конкретно судить и о состоянии дефектности исследуемого материала.

Для апробации предлагаемого метода в настоящей работе на модельных ферритовых системах с

контролируемым содержанием межзеренных фазовых включений выполнены исследования температурных зависимостей производной намагниченности в интервале температур, включающей точку Кюри.

### Методика экспериментов и образцы

Методика измерения температурной зависимости производной намагниченности $\partial\sigma/\partial T$ основана на принципе магнитных весов Фарадея (рис. 1). Испытуемый магнитный материал – 1 через корпус термопары – 2 оказывает давление на коромысло весов – 5. Весы находятся в положении равновесия. При введении неоднородного магнитного поля, создаваемого магнитом – 3, магнитный материал втягивается в поле, и система смещается из положения равновесия. При нагревании с помощью печи сопротивления – 4, намагниченность образца уменьшается, следовательно, уменьшается и сила взаимодействия образца с магнитным полем. При достижении температуры Кюри феррита намагниченность исчезает, и система возвращается в положение равновесия. Для минимизации искажения экспериментальных зависимостей температура Кюри магнита должна на 200...300 K превышать температуру Кюри $T_c$ исследуемого материала.

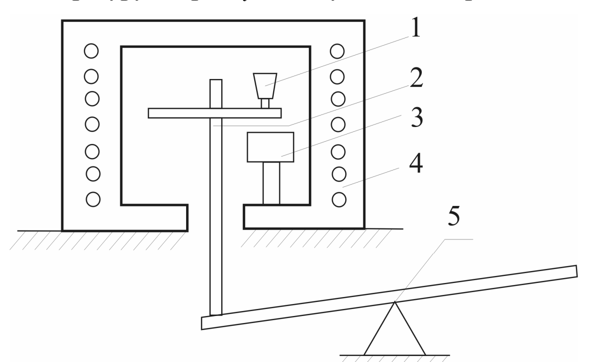



***Рис. 1.*** *Схема установки для термомагнитных измерений: 1) тигель с исследуемым ферритовым материалом; 2) термопара; 3) магнит; 4) печь сопротивления; 5) весы*

Описанный выше принцип термомагнитных измерений был реализован на весовом канале дериватографа Q-1500D фирмы *Paulik*. Канал DTG дериватографа позволяет регистрировать скорость изменения веса образца. Поэтому при достижении $T_c$ на кривой наблюдается резкий пик. При наличии в образце нескольких магнитных фаз, имеющих разную температуру Кюри, а так же при измерении химической однородности материала на кривой DTG будет присутствовать несколько пиков, либо ширина пика будет изменяться. Все термомагнитные измерения проводили в цилиндрической печи сопротивления в атмосфере воздуха при охлаждении исследуемого материала, предварительно нагретого до температуры, превышающей точку Кюри на ~50°. Скорость охлаждения составляла 5 K/мин. Регистрация данных и их обработка осуществлялась с помощью пакета программ на ПЭВМ.

Объектом исследования являлась литий-титановая ферритовая керамика 3СЧ18, химического состава $Li_{0,649}Fe_{1,598}Ti_{0,5}Zn_{0,2}Mn_{0,051}O_4$ с фазовыми включениями $Al_2O_3$. Для приготовления образцов системы 3СЧ18 – $Al_2O_3$ в ферритовый порошок перед введением связующего вводился в требуемой пропорции порошок оксида алюминия квалификации «х.ч.». Для обеспечения гомогенности смешивания смесь пятикратно протиралась через сито с размером ячейки 0,05 мм. Образцы изготавливали односторонним холодным прессованием в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Давление прессования составляло 120 МПа. После прессования образцов производилось термическое спекание образцов при температуре 1273 K в течение 60 мин. Охлаждение образцов после спекания осуществлялось со скоростью 3,5 K/мин. Образцы спекались на воздухе в лабораторной печи МПЛ-6.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости $\partial\sigma/\partial T=f(T)$ для чистого и легированных оксидом алюминия образцов. Можно видеть, что в нелегированном образце доминирует фаза с максимумом $\partial\sigma/\partial T$ при 560 K. На высокотемпературном склоне кривой имеется слабо выраженный пик при ≈580 K. Введение фазовых включений $Al_2O_3$ приводит к возрастанию количества высокотемпературной магнитной фазы, что обуславливает смещение результирующего пика $\partial\sigma/\partial T$ в сторону высоких температур. При содержании $Al_2O_3$ 6 мол. % и выше доминирующий максимум находится при температуре ~590 K. Принимая за температуру Кюри положение центра тяжести зависимости $\partial\sigma/\partial T=f(T)$, можно установить функциональную зависимость $T_c$ от количества немагнитных включений, рис. 3. Следует отметить, что рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-4М, не обнаружил присутствие фазы $Al_2O_3$ даже при содержании 6 мол. %. Однако металлографические исследования показали, что в образцах после спекания, содержащих 6 мол. % $Al_2O_3$ в таком же, примерно, соотношении, содержатся зерна с хорошо отличающейся отражательной способностью. Учитывая меньшую отражательную способность $Al_2O_3$, можно заключить, что даже предельные использованные концентрации включений $Al_2O_3$ являются рентгенонеразличимыми.

Как известно, температура Кюри по Гилльо пропорциональна числу активных сверхобменных связей на формульную единицу [3]. Поэтому температура Кюри в феррите 3СЧ18 (~570 K) за счет диамагнитных замещений ионами цинка и титана значительно ниже по сравнению с базовым соединением – пентаферритом лития (~940 K). Исходя из данных представлений, можно полагать, что зависимость, рис. 3, свидетельствует о восстановлении разорванных обменных связей между магнитоактивными катионами по мере увеличения концентрации добавки $Al_2O_3$. Восстановление обменных свя-

зей может осуществляться за счет диффузионного ухода легирующих компонентов из ферритовой матрицы 3СЧ18 в межзеренное включение $Al_2O_3$. После диффузии вакансий на внешние и внутренние поверхности восстанавливается решетка феррита, обедненная легирующими примесями. Температура Кюри такого участка кристаллической решетки будет повышаться, стремясь в пределе к $T_c$ пентаферрита лития. Очевидно, что чем больше содержание включений, тем больше ферритовых зерен, окружающих включения будет вовлечено в процесс обеднения ферритовой матрицы легирующими катионами и тем сильнее будет результирующее смещение $T_c$ в высокотемпературную область.

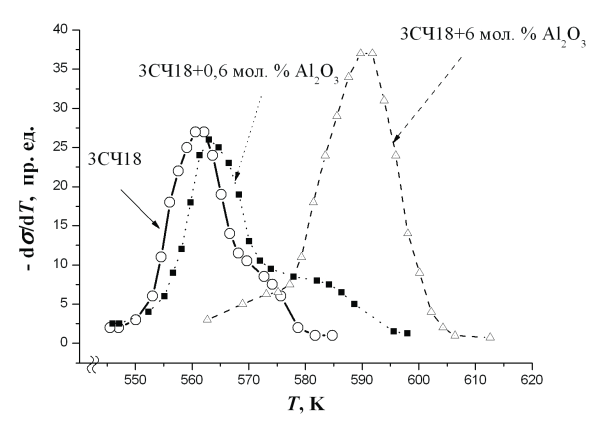



***Рис. 2.*** *Температурные зависимости производной намагниченности для чистых и легированных $Al_2O_3$ образцов ферритовой керамики 3СЧ18*

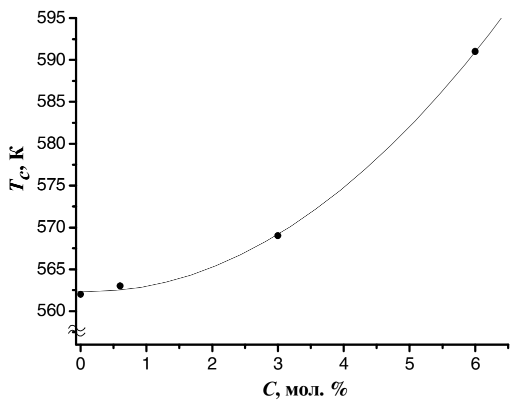



***Рис. 3.*** *Зависимость эффективной температуры Кюри феррита 3СЧ18 от концентрации легирующей добавки $Al_2O_3$*

Исходя из изложенного, можно заключить следующее:

- Форма и температурное положение максимума кривой $\partial\sigma/\partial T$ обладают высокой чувствительностью (не хуже 0,6 мол. %) к инородным фазовым включениям оксида алюминия.
- Труднорастворимые фазовые включения, не содержащие легирующих компонентов феррита, являются стоками для этих компонентов в процессе спекания керамики.
- Сток легирующих компонентов приводит к повышению температуры Кюри материала.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-01223а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.И. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 470 с.
2. Жиляков С.М., Найден Е.П. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 225 с.
3. Ерастова А.П., Духовская Е.Л., Саксонов Ю.Г. Кристаллическая структура ферритов и зависимые магнитные свойства // Обзоры по электронной технике. – 1974. – Сер.: Материалы. – Вып. 7 (216). – 48 с.